

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①⑪ N° de publication : 2 794 768  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)  
②① N° d'enregistrement national : 99 07520

⑤① Int Cl<sup>7</sup> : C 11 C 3/10, B 01 J 23/06, C 07 C 31/22 // (B 01 J 23/  
06, 21:04)

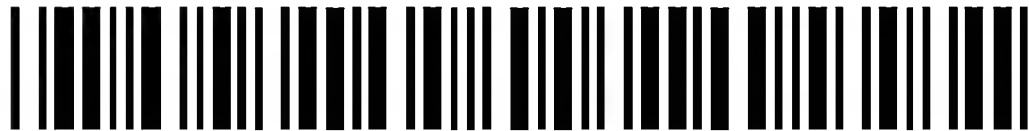
①⑫ DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

②② Date de dépôt : 11.06.99. ③⑦ Priorité :	⑦① Demandeur(s) : INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE — FR.
④③ Date de mise à la disposition du public de la demande : 15.12.00 Bulletin 00/50.	⑦② Inventeur(s) : HILLION GERARD et ROUXEL JEAN JACQUES.
⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : Se reporter à la fin du présent fascicule	⑦③ Titulaire(s) :
⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux apparentés :	⑦④ Mandataire(s) :

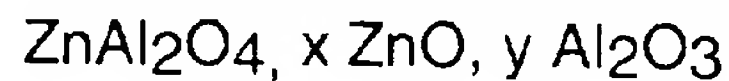
⑤④ PROCEDE DE FABRICATION D'ESTERS A PARTIR D'HUILE DE RICIN ET D'ALCOOLS UTILISANT UN  
CATALYSEUR HETEROGENE.

⑤⑦ Pour fabriquer un mélange d'esters d'acides gras à  
partir d'huile de ricin par réaction avec des monoalcools à  
bas poids moléculaire, par exemple de 1 à 18 atomes de  
carbone, on opère en présence d'un catalyseur choisi parmi  
l'oxyde de zinc, les mélanges d'oxyde de zinc et d'alumine  
et les aluminates de zinc répondant à la formule:  
$$\text{ZnAl}_2\text{O}_4, x \text{ ZnO}, y \text{ Al}_2\text{O}_3$$
  
(x et y étant compris chacun entre 0 et 2) et ayant plus  
particulièrement une structure de type spinelle. On peut ain-  
si fabriquer directement, en une ou plusieurs étapes, un es-  
ter utilisable comme intermédiaire chimique et une glycérine  
pure.

FR 2 794 768 - A1



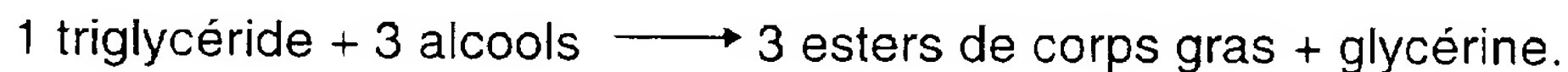
La présente invention est relative à un nouveau procédé de fabrication d'esters d'acides gras à partir d'huile de ricin, neutre ou non, avec des mono-alcools à bas poids moléculaire, par exemple de 1 à 5 atomes de carbone, en présence d'un catalyseur choisi parmi l'oxyde de zinc, les mélanges d'oxyde de zinc et d'alumine et les aluminates de zinc, répondant à la formule :



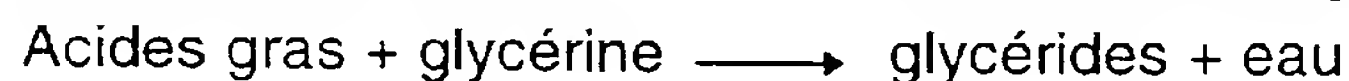
(x et y étant compris chacun entre 0 et 2) et ayant plus particulièrement une structure de type spinelle.

La réaction principale est une transestérification réalisée selon le schéma I et éventuellement une réaction couplant estérification et transestérification, l'estérification étant réalisée selon le schéma II.

- Schéma I



- Schéma II



La particularité de l'huile de ricin réside dans sa composition en acides gras qui est très spécifique. Elle contient en effet une teneur moyenne de l'ordre de 90 % en poids d'acide 12-hydroxy-9-octadécénoïque, appelé également acide ricinoléique. Cet acide gras, monoinsaturé et hydroxylé, a la possibilité, dans certaines conditions, de se déshydrater pour former un acide diénique conjugué en 9,11. Cette déshydratation a lieu généralement au-delà de 180 °C en présence d'un catalyseur acide. Les catalyseurs utilisés sont principalement :  $\text{KHSO}_4$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , l'acide para-toluènesulfonique et des résines échangeuses d'ions fortement acides [Murthy, R. Sreerama ; Srinivassan, G. - J. Oil Technol. Assoc. India (1987), 19(3), 56-7], des zéolithes et des silicoaluminates [Susuki, Osamu; Yamashina, Takao - Natl. Chem. Lab. Ind., Homma, Japan (1978), 27(11), 766-72].

Cependant, une déshydratation peut également avoir lieu lorsque l'on chauffe de l'huile de ricin et du méthanol sans aucun catalyseur, à une

température de 220 °C. On mesure le taux de déshydratation en quantifiant l'eau formée pendant la réaction selon la méthode de dosage Karl-Fischer

L'huile de ricin est généralement transestérifiée en esters de la même façon que les autres triglycérides d'origines végétale ou animale. C'est ainsi qu'il se forme automatiquement, selon la nature de l'huile engagée au départ, de l'ordre de 10 % en poids d'un produit secondaire, qui est la glycérine. Cette glycérine est vendue à un prix élevé pour des utilisations variées, mais seulement lorsqu'elle possède une grande pureté. Celle-ci est obtenue après des purifications poussées dans des unités spécialisées dans la distillation sous vide.

Ainsi par exemple, dans la fabrication d'esters méthyliques de corps gras à partir d'huiles raffinées et d'alcool sec, on utilise couramment des catalyseurs dérivés de composés alcalins simples, comme par exemple les alcoolates de sodium, la soude, la potasse ou les carbonates correspondants, dans des conditions assez douces (température de 50 à 80 °C et à pression atmosphérique).

Ainsi qu'on peut le lire dans de nombreux brevets ou publications, comme par exemple dans le JAOCS 61, 343-348 (1984), on n'obtient un ester d'une pureté suffisante pour qu'il soit utilisable comme carburant ou comme intermédiaire chimique, ainsi qu'une glycérine purifiée, qu'après de très nombreuses étapes.

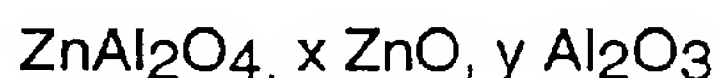
Il ressort que dans la plupart des procédés commerciaux de fabrication d'esters, la purification de l'ester et de la glycérine implique divers traitements qui grèvent finalement le coût de la transformation.

Si l'on prend par exemple les catalyseurs alcalins les plus souvent utilisés, on les retrouve aussi bien dans la glycérine que dans l'ester. Les traces de composés alcalins présents dans la fraction ester sont éliminées par des étapes de lavage à l'eau. Dans la phase glycérine, il faut neutraliser les savons et les alcoolates présents, filtrer les sels formés, évaporer la glycérine après avoir éliminé l'eau, à moins que l'on passe la glycérine diluée sur des résines échangeuses d'ions, avant de concentrer la glycérine exempte de sels. Enfin, il faut toujours évaporer l'alcool en excès et souvent le distiller, en évitant que cette évaporation, surtout lorsqu'elle est réalisée dans la phase ester, ne conduise à faire réagir l'ester présent avec la glycérine dissoute partiellement, ce qui conduirait à la formation de monoglycérides.

En résumé, pour obtenir les spécifications recherchées pour la glycérine et l'ester, il est nécessaire de recourir à de si nombreuses étapes que seules des

unités de fortes capacités sont capables, dans ces conditions, d'être économiquement rentables.

On a maintenant découvert que l'on pouvait obtenir, en 1 à 3 étapes, dans des conditions particulières et directement à partir d'huile de ricin et de mono-  
5 alcools, des esters assez purs et une glycérine incolore et parfois inodore, en mettant en œuvre un procédé analogue à celui déjà décrit par la demanderesse dans le brevet FR-B-2 752 242, qui comprend l'utilisation comme catalyseur, soit en continu, par exemple en lit fixe, soit en discontinu, d'un système catalytique à base d'oxyde de zinc, déposé ou non sur une alumine. Les catalyseurs sont soit  
10 de l'oxyde de zinc, soit un mélange d'oxyde de zinc et d'alumine, soit un aluminat de zinc défini par une certaine structure, par exemple spinelle, et répondant à la formule :



(x et y étant compris chacun entre 0 et 2).

15 Ces catalyseurs sont en général sous forme de poudre, de billes, d'extrudés ou de pastilles. L'oxyde de zinc peut être utilisé seul comme catalyseur. Toutefois, l'utilisation d'alumine a deux effets favorables. Le premier est d'augmenter souvent la surface, le second est de créer un composé beaucoup plus stable, surtout vis-à-vis de conditions dans lesquelles le composé de zinc  
20 aurait tendance à former des savons de zinc.

Un autre avantage des catalyseurs tels que définis ci-dessus est leur capacité à catalyser la transestérification de l'huile avec des alcools plus lourds que le méthanol. Ainsi, on peut former des esters éthyliques, isopropyliques ou butyliques d'huile de ricin, qui peuvent avoir un intérêt, par exemple, dans le  
25 domaine des lubrifiants.

D'autre part, l'utilisation d'oxyde de zinc dans ces catalyseurs permet de leur donner un caractère légèrement basique, ce qui, dans le cas de l'huile de ricin, autorise des conditions de température élevées sans avoir à craindre une déshydratation de la molécule de ricinoléate de méthyle.

30 Généralement, dans les procédés habituels utilisant des catalyseurs alcalins, il se forme après la réaction une seule phase entre les alcools lourds, l'ester et la glycérine, si bien que l'on ne peut pas facilement décanter la glycérine et donc obtenir en une seule étape une bonne conversion. Dans ce cas, le procédé est complexe. Non seulement il faut réaliser une décantation intermédiaire de la glycérine avec évaporation de l'alcool, mais aussi épurer l'ester et la  
35 glycérine finale.

On peut voir ici un nouvel intérêt pour l'utilisation de catalyseurs hétérogènes au zinc. En effet, dans le procédé de la présente invention, on procède souvent à une réaction en deux étapes ; dans la première, on décante l'ester et la glycérine lorsque la conversion atteint au moins 90 %, ceci après avoir éliminé l'alcool en excès. Dans une deuxième étape, on obtient un rendement quantitatif en rajoutant l'alcool nécessaire et en se mettant aux conditions optimales. Toutefois, on peut aussi obtenir ces esters lourds en une seule étape avec des conversions supérieures à 90 % et soumettre l'ester à une distillation sous vide après avoir éliminé l'alcool et la glycérine. On peut aussi fabriquer directement un ester quelconque à haute teneur en monoglycéride, ce qui peut être avantageux dans de certaines applications.

L'utilisation de catalyseurs hétérogènes n'est pas nouvelle, mais on ne trouve pas d'exemple avec l'huile de ricin. Avec les huiles classiques et parmi les documents antérieurs qui traitent de catalyseurs hétérogènes, on peut citer le brevet européen EP-B-0 198 243. Le catalyseur de transestérification, qui transforme huile et méthanol en ester méthylique, est une alumine ou un mélange d'alumine et d'oxyde ferreux. Dans les exemples, la colonne utilisée pour le lit fixe a un volume de 10 litres et l'on injecte généralement de l'huile à un débit inférieur à 1 litre/heure, ce qui donne une VVH (VVH = volume d'huile injecté/volume de catalyseur/heure) inférieure à 0,1. Pour une usine de 100 000 t/an, cela correspondrait à des réacteurs d'au moins 150 m<sup>3</sup>.

Un autre problème qui semble se poser est celui de la quantité de glycérine recueillie, très inférieure à la théorie. Dans aucun exemple où l'on est censé recueillir 10 % de glycérine, on n'obtient, même de manière approchée, cette valeur. Enfin, la pureté des esters est assez faible, de 93,5 à 98 %. Ce que devient la glycérine qui n'est pas récupérée n'est pas indiqué. Dans certains cas, il se forme des éthers de glycérine, comme cela est signalé dans ce brevet ; dans d'autres cas, peut-être se décompose-t-elle, à moins qu'elle ne soit éliminée dans une première étape. Le niveau de performance est donc assez bas. On peut signaler qu'aux VVH indiquées et pour des temps de contact de plus de 6 heures, on peut obtenir même sans catalyseur des conversions de 80 % et plus.

Ce brevet ne semble donc pas présenter une solution raisonnable du point de vue économique.

Dans le brevet anglais GB-A-795 573 est décrite l'utilisation comme catalyseur d'un silicate de zinc à des températures comprises entre 250 et 280 °C et sous une pression d'au moins 100 bar, avec le méthanol. Il semble qu'il y ait,



dans une première, étape 85 % de conversion et même 100 % si l'on décante la glycérine de façon intermédiaire et que l'on continue la réaction. Selon le brevet EP-B-0 198 243, qui cite GB-A-795 573, il se formerait avec les composés de zinc des savons de zinc, qui sont naturellement à proscrire dans la plupart des utilisations. Ceci est surtout dû, semble-t-il, aux températures élevées qu'il est nécessaire de mettre en oeuvre dans cette réaction avec ce catalyseur.

Dans la première étape du procédé décrit dans ce brevet, ou dans la deuxième étape s'il y a deux étapes de transestérification, la glycérine est diluée et l'ester est lavé. On a donc dans ce procédé les inconvénients potentiels suivants :

- une pression élevée, de plus de 100 bar,
- une température élevée, de 250 à 280 °C,
- un lavage à l'eau des phases et l'épuration nécessaire de la glycérine,
- et la nécessité pour recycler le méthanol de le distiller et non de l'évaporer.

On connaît en outre le brevet US-A-4 668 439 qui décrit une fabrication en continu dans laquelle on travaille à pression atmosphérique et où l'on vaporise l'ester et la glycérine en faisant passer dans l'huile un excès d'alcool à plus de 210 °C, le plus souvent à 240 °C, en présence d'un catalyseur soluble, qui peut être un laurate de zinc. Le seul exemple de composé du zinc donné dans ce document est d'ailleurs le laurate ; sinon, il s'agit d'alcalis et de savons divers. Tous les exemples utilisent des catalyseurs solubles. La glycérine ne représente que 70 % de la théorie, ce qui suppose, soit des pertes, soit une décomposition. Dans ce procédé, on vaporise de l'ester et de la glycérine par passage d'alcool, ce qui implique aussi une possibilité de vaporiser uniquement l'ester et non pas les monoglycérides, dont le point d'ébullition est proche. Surtout, l'efficacité de ce procédé du point de vue énergétique est à mettre en doute.

Il existe d'autres références dans la littérature qui mentionnent cette fois-ci l'oxyde de zinc, toutefois dans des réactions d'estérification de la glycérine avec un acide gras [Osman in "Fette Seifen und Anstrichmittel" 331-33(1968)]. Dans ce travail, on compare une vingtaine de catalyseurs à 180 °C dans un procédé en discontinu. Il n'y a pratiquement aucune différence entre le chlorure de zinc, le sulfate de zinc, la poudre de zinc, l'oxyde de baryum, de calcium, l'oxyde de zinc, l'alumine, l'acide thiosalicylique, le phosphate de calcium, le bicarbonate de potassium, le méthylate ou l'éthylate de sodium et même l'hydroxyde de lithium. Tous ces sels ou oxydes donnent entre 32 et 39 % de rendement en mono-

glycéride dans un essai comparatif où l'on utilise un excès de glycérine par rapport à l'acide gras.

La réaction acide gras + glycérine est celle qui est décrite dans le schéma II, lorsque, au lieu d'avoir au départ une huile neutre, on a une huile  
5 acide. Il s'agit donc d'une première étape visant à supprimer l'acidité de l'huile. Cette réaction est assez facile, car elle ne concerne que quelques pourcents de la réaction principale. À cet égard, dans l'art antérieur, il n'est pas mentionné dans l'énumération des catalyseurs, que l'utilisation d'aluminate de zinc est préférable à l'oxyde de zinc si l'on veut éviter la saponification et/ou la formation de  
10 sels de zinc. L'estérification est une réaction plus facile que la transestérification, car il y a élimination d'un réactif, ce qui n'a pas lieu dans la transestérification à haute température où la glycérine reste présente et soluble.

Finalement, l'art antérieur ne fournit pas d'enseignement d'une réaction applicable industriellement de manière économique à la fabrication d'esters  
15 d'huile de ricin par transestérification.

La présente invention propose donc un procédé de fabrication d'un mélange d'esters comprenant en majorité un ester d'acide ricinoléique et de glycérine, ces deux produits étant obtenus à un haut degré de pureté, ce procédé pouvant être défini d'une manière générale par le fait que l'on opère à partir  
20 d'alcools divers de C<sub>1</sub> à C<sub>18</sub> et d'huiles de ricin, acides ou neutres, en utilisant au moins un catalyseur choisi parmi l'oxyde de zinc, les mélanges d'oxyde de zinc et d'alumine, et les aluminates de zinc définis par une certaine structure, par exemple de type spinelle, et répondant à la formule :



(x et y étant compris chacun entre 0 et 2), dans des conditions incluant préféren-  
25 tiellement une température comprise entre 150 et 250 °C et de préférence entre 170 et 200 °C et à une pression inférieure à 100 bar et de préférence de 10 à 60 bar.

Par la mise en oeuvre de ce procédé, l'épuration finale est réduite au  
30 minimum, tout en permettant d'obtenir un ester et une glycérine aux spécifications.

La plus grande solubilité de la glycérine dans l'ester de ricin oblige sur ce dernier d'effectuer soit une étape de lavages à l'eau, soit un passage sur une  
35 colonne remplie d'un adsorbant spécifique du glycérol, comme par exemple certaines résines échangeuses d'ions. Cette dernière technique est élégante car elle permet une purification sans aucun rejet d'eau et sans avoir à sécher l'ester.

La présence d'acide gras dans l'huile n'est pas a priori préjudiciable, sinon qu'il y a risque de saponification. Il est donc préférable pour les huiles acides, de faire précéder la réaction de transestérification d'une réaction d'estérification, de préférence avec de la glycérine, pour former, à pression atmosphérique ou sous  
5 un vide partiel et à des températures de 180 à 220 °C, un glycéride à partir des acides gras.

La nature de l'alcool mis en jeu dans le procédé de l'invention joue un rôle important dans l'activité de la transestérification. D'une manière générale, on peut mettre en jeu divers monoalcools aliphatiques renfermant par exemple de 1 à 18  
10 atomes de carbone. Le plus actif est l'alcool méthylique. Toutefois, l'alcool éthylique et les alcools isopropylique, propylique, butylique, isobutylique et même amylique, peuvent être engagés. On peut également utiliser des alcools plus lourds comme l'alcool éthyl-hexylique ou l'alcool laurique. On peut avec avantage ajouter aux alcools lourds de l'alcool méthylique, qui semble faciliter la réaction.  
15 Par ailleurs, lorsqu'on prépare l'ester éthylique, on peut mettre en jeu de 1 à 50 %, de préférence de 1 à 10 %, d'alcool méthylique de manière à augmenter la conversion.

Le catalyseur utilisé peut être obtenu par l'une des procédures suivantes :

1) L'imprégnation d'au moins un sel soluble de zinc sur des billes d'alumine, séchage puis calcination.  
20

2) Le malaxage d'au moins un composé de zinc et d'alumine hydratée en présence d'un agent peptisant (acide nitrique, acide acétique). Les composés de zinc sont alors choisis dans le groupe formé par l'oxyde de zinc, l'hydroxyde de zinc, le carbonate de zinc, l'hydroxycarbonate de zinc. Le produit malaxé est  
25 ensuite mis en forme par extrusion, puis séché et calciné.

3) La coprécipitation entre, d'une part, une solution aqueuse de sels solubles de zinc et éventuellement d'aluminium (nitrates, sulfates, acétates, etc.) et, d'autre part, une solution aqueuse de carbonate de sodium ou d'hydrogéno-carbonate de sodium ou d'aluminate de sodium. L'aluminium est donc présent  
30 sous forme cationique  $Al^{3+}$  et/ou anionique  $AlO_2^-$ . La coprécipitation est menée à pH constant (entre 6 et 8) comme il est connu de l'homme de métier, puis le coprécipité est lavé soigneusement de façon à limiter la teneur en sodium résiduel à moins de 0,5 %, et préférentiellement à moins de 0,1 % en masse par rapport aux oxydes. D'une façon avantageuse, le coprécipité est cristallisé sous forme d'un  
35 hydroxycarbonate de structure hydrotalcite. Le coprécipité lavé est séché, puis activé thermiquement et mis en forme par extrusion comme plus haut, ou encore



mis en forme par pastillage. La phase spinelle se forme lors de l'activation thermique (par exemple à 400 °C pendant 2 heures) par décomposition de la phase hydrotalcite.

Quelle que soit la méthode de préparation retenue, il est préférable qu'au moins 10 % du ZnO, de préférence 20 %, et d'une manière encore plus préférée au moins 30 % du ZnO, soit combiné à l'alumine sous forme d'aluminate de zinc. La proportion d'aluminate de zinc est déterminée par diffraction X comme il est connu de l'homme du métier.

Il est important d'éliminer les sels alcalins avant de calciner, car sinon, le catalyseur réel serait en fait l'impureté alcaline qui se dissoudrait lentement dans le milieu, et, dans ce cas, l'activité catalytique diminuerait progressivement.

Il peut être avantageux de calciner le catalyseur à une température suffisante pour combiner l'alumine et l'oxyde de zinc et obtenir la phase spinelle  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ,  $x \text{ ZnO}$ ,  $y \text{ Al}_2\text{O}_3$  ( $x$  et  $y$  étant compris chacun entre 0 et 2). Une température d'au moins 400 °C pendant au moins deux heures est recommandée.

Enfin, il est important de ne pas réduire abusivement la surface et le volume poreux de l'alumine ou du zinc. Le catalyseur a en général une surface de 10 à 200 m<sup>2</sup>/g, et un volume poreux de 0,2 à 1,2 cm<sup>3</sup>/g, de préférence une surface entre 50 et 200 m<sup>2</sup>/g et un volume poreux supérieur à 0,3 cm<sup>3</sup>/g. Enfin, on a intérêt à avoir une répartition poreuse comprise entre 0,01 et 0,1 micron.

Cependant, la transestérification des triglycérides peut être réalisée sans catalyseur, soit en autoclave, soit en lit fixe avec des supports inertes, comme le carbure de silicium. On peut ainsi obtenir, à certaines températures, des conversions de l'ordre de 80 %, mais à des VVH très faibles et/ou avec des temps de séjour très longs. Dans le cas de l'huile de ricin, la réaction thermique fonctionne également, ainsi que la réaction parasite de déshydratation de la chaîne de l'acide ricinoléique qui est préjudiciable pour certaines applications.

Les conditions opératoires mises en oeuvre dépendent nettement du procédé choisi. Si l'on a recours à une réaction en discontinu, on peut travailler en une ou deux étapes, c'est-à-dire réaliser une première réaction à 85-90 % de conversion, refroidir en évaporant l'excès de méthanol, décanter la glycérine et finir la réaction en réchauffant à nouveau et en ajoutant de l'alcool pour obtenir une conversion totale. On peut aussi viser une conversion à 98 % en travaillant suffisamment longtemps en une seule étape.

Si l'on entreprend une réaction en continu, on peut travailler avec plusieurs autoclaves et décanteurs. Dans le premier, on réalise une conversion par

exemple de 85 % ; dans un second réacteur, on décante en évaporant l'alcool et en refroidissant ; dans un troisième, on achève la réaction de transestérification en rajoutant une partie de l'alcool que l'on a évaporé précédemment. On évapore finalement dans un évaporateur l'excès d'alcool et l'on décante la glycérine et les esters.

Si l'on choisit un procédé continu en lit fixe, on peut avec avantage travailler dans une première étape à des températures de 150 à 250 °C et de préférence entre 170 et 200 °C, à des pressions de 30 à 50 bar si l'on fabrique des esters méthyliques, à une VVH de préférence comprise entre 0,1 et 3 et de préférence de 0,3 à 2 et avec un rapport poids alcool/huile variant de 2/1 à 0,1/1.

L'introduction de l'alcool peut être avantageusement fractionnée. L'introduction à deux niveaux dans le réacteur tubulaire peut s'opérer de la façon suivante : alimentation du réacteur avec l'huile et environ les 2/3 de l'alcool à mettre en jeu, puis introduction du complément d'alcool approximativement au niveau du 1/3 supérieur du lit catalytique.

On obtient généralement un ester de même couleur que l'huile de départ et une glycérine incolore après décantation. L'élimination de la glycérine de la phase esters peut être obtenue soit par une étape de lavage à l'eau, soit par passage de l'ester sur des adsorbants sélectifs. Enfin, une purification poussée de l'ester peut être réalisée par un traitement sur une résine, une terre et/ou du charbon actif. La glycérine peut également subir une étape de purification par un traitement sur charbon actif.

La présence d'eau dans la réaction est néfaste, car elle favorise la formation d'acides gras, donc de réactifs qui risquent de réagir avec le catalyseur pour former des savons.

L'analyse des composés produits se fait, soit par chromatographie en phase gazeuse pour les esters et la glycérine, soit, plus rapidement, par chromatographie liquide par exclusion pour les esters. On constate que le procédé de l'invention, à l'inverse des procédés connus réalisés en catalyse basique avec des alcools, ne produit pas, ou très peu, d'esters de stérols.

Si l'on veut obtenir un ester très pur, il n'est pas impossible, même si cela n'est pas l'objet principal de l'invention, de prévoir de réaliser le système incluant les étapes suivantes :

- une transestérification de l'huile en discontinu ou en continu sur un lit fixe ou dans un autoclave, avec au moins 80 - 85 % ou, de préférence, au moins 90 - 95 % de conversion ;

- l'évaporation du monoalcool en excès ;
- la décantation de la glycérine et de l'ester, ledit ester étant recyclé dans une deuxième étape pour subir une transestérification avec une partie du monoalcool récupéré dans la première évaporation ;
- 5       - puis une nouvelle évaporation du monoalcool, la décantation à froid et la séparation de la glycérine et de l'ester.

Ce système est à mettre en concurrence avec un système qui utiliserait deux transestérifications ou une transestérification mais avec des temps assez longs. Il permet d'obtenir en quatre étapes un ester pur et une glycérine pure.

10       Les exemples présentés ci-après ne limitent pas l'invention et ne servent qu'à l'illustrer.

### **EXEMPLE 1**

15       Dans un autoclave de 500 cm<sup>3</sup> muni d'un agitateur efficace, on introduit à froid 120 g d'huile de ricin raffinée, 120 g de méthanol sec et 1,2 g d'aluminate de zinc préalablement calciné à 700 °C. On chauffe par un chauffage électrique pour obtenir dans l'autoclave une température de 210-220 °C. La pression monte à  
20   40 bar. On prend un échantillon après 2 heures et 6 heures. La conversion en ester est respectivement de 89 et 92,7 en % poids.

L'analyse de la fraction ester en chromatographie gazeuse ne détecte pas la présence d'ester méthylique d'acide conjugué (9,11), qui indiquerait que la réaction de déshydratation a eu lieu.

25       Le même catalyseur recyclé donne après 2 heures et 6 heures dans les mêmes conditions 90,1 et 93,3 %.

### **EXEMPLE 2 (comparatif)**

30       Sans catalyseur, on introduit 150 g d'huile de ricin et 150 g de méthanol dans l'autoclave et on chauffe pendant 6 heures à 220 °C. La pression partielle de méthanol atteint 40 bar dès que l'on atteint la température de 200 °C et se stabilise à 30 bar après 5 heures de réaction.

35       L'analyse du mélange en GPC (« Gel Permeation Chromatography ») en fin d'essai donne :

- 79,7 % d'esters méthyliques ;
- 2,3 % de triglycérides ;
- 6,3 % de diglycérides ; et
- 11,7 % de monoglycérides.

5 D'autre part, la détermination de la teneur en eau (selon la méthode de Karl-Fisher) du mélange réactionnel avant et après réaction donne respectivement 925 ppm et 1725 ppm d'eau. Ceci équivaut après calcul à un taux de déshydratation de la molécule d'ester d'acide ricinoléique de l'ordre de 2,3 %.

10 L'analyse par chromatographie gazeuse met en évidence la présence d'acide linoléique conjugué en 9,11 à hauteur de 2,2 %, cela confirme bien qu'il y a eu déshydratation de la molécule d'acide ricinoléique.

### **EXEMPLE 3**

15 On réalise une transestérification de l'huile de ricin en continu sur un lit fixe. Cela consiste à faire passer dans un réacteur tubulaire contenant 70 ml d'aluminate de zinc préalablement calciné à 700 °C un mélange 45/55 en poids de méthanol et d'huile de ricin. Ce mélange est totalement homogène, même à froid, ce qui permet de diminuer sensiblement la viscosité de l'huile de ricin facilitant ainsi son introduction par l'intermédiaire d'une pompe doseuse.

20 On fait varier la température de 235 à 170 °C et on s'assure de la stabilisation de la conversion en ne prélevant un échantillon qu'après 24 heures de marche. La pression de fonctionnement est maintenue dans tous les cas à 50 bar. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 1.

**TABLEAU 1**

T (°C)	Débit du mélange (ml/h)	VVH huile/cata	Temps de séjour du mélange (h)	Glycérides (%)			Esters (%)
				Tri	Di	Mono	
235	70	0,5	1	0,2	1,8	4,0	94,0
235	35	0,25	2	-	3,7	3,3	93,0
220	70	0,5	1	-	2,0	3,0	95,0
220	35	0,25	2	-	2,3	2,9	94,8
220	17,5	0,125	4	-	3,1	2,9	94,0
200	105	0,75	0,66	10,2	6,6	4,4	78,8
200	70	0,5	1	0,5	1,5	3,0	95,0
200	35	0,25	2	-	1,4	2,8	95,8
200	17,5	0,125	4	-	2,0	3,0	95,0
190	35	0,25	2	0,2	1,2	3,1	95,5
180	35	0,25	2	1,0	1,2	3,4	94,4
170	35	0,25	2	3,0	3,2	4,8	89,0
170	17,5	0,125	4	0,3	1,0	3,0	95,7

Travailler à une température trop élevée (235 °C) n'améliore pas la  
 5 conversion. Une température de l'ordre de 190 - 200 °C permet d'atteindre, pour  
 un mélange méthanol/huile de ricin (45/55 en % poids), une teneur maximale en  
 esters méthyliques de l'ordre de 95,8 %.

Un temps de séjour du mélange (méthanol/huile) supérieur à 2 heures  
 provoque une augmentation de la teneur en diglycérides (réaction inverse).

10 D'autre part, une analyse systématique en chromatographie gazeuse du  
 produit de réaction permet de s'assurer qu'il n'y a pas déshydratation de la molé-  
 cule d'acide ricinoléique.

#### **EXEMPLE 4**

15

On réalise, en continu sur un lit fixe, la transestérification de l'huile de ricin  
 sur le même catalyseur que dans l'exemple 3, mais en amenant le rapport  
 méthanol/huile à une valeur de 66/34 en poids. La pression est maintenue à



50 bar pour chaque condition opératoire. Les résultats sont consignés dans le tableau 2.

**TABLEAU 2**

T (°C)	Débit du mélange (ml/h)	VVH huile/cata	Temps de séjour du mélange (h)	Glycérides (%)			Esters (%)
				Tri	Di	Mono	
235	70	0,3	1	-	5,2	2,8	92,0
235	35	0,15	2	-	6,8	2,8	90,4
220	70	0,3	1	-	1,3	1,2	97,5
220	35	0,15	2	-	2,2	1,2	96,6
190	105	0,5	0,66	3,8	4,2	3,7	88,3
190	70	0,3	1	-	0,7	0,9	98,4
190	35	0,15	2	-	1,0	0,8	98,2
170	70	0,3	1	0,9	0,9	1,1	97,1
170	35	0,15	2	-	0,7	0,9	98,4
160	70	0,125	1	4,2	4,1	4,8	86,9

5

Pour un mélange méthanol/huile (66/34 en % poids), la meilleure conversion atteint 98,4 % en esters méthyliques. Un temps de séjour de 1 à 2 heures et une température comprise entre 170 et 190 °C permet d'obtenir les meilleures performances. Au delà de ces limites, c'est la réaction inverse qui se produit (formation de diglycérides) au détriment de la teneur en esters méthyliques.

10

Comme précédemment, une analyse systématique en chromatographie gazeuse, du produit de réaction permet de s'assurer qu'il n'y a pas eu déshydratation de la molécule d'acide ricinoléique.

### REVENDEICATIONS

1. Procédé de fabrication d'au moins un ester d'acide gras et de glycérine à un haut degré de pureté, caractérisé en ce qu'il comprend la réaction d'une huile de ricin avec un monoalcool aliphatique renfermant de 1 à 18 atomes de carbone, en présence d'au moins un catalyseur choisi parmi l'oxyde de zinc, les mélanges d'oxyde de zinc et d'alumine, et les aluminates de zinc répondant à la formule :  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4, x \text{ ZnO}, y \text{ Al}_2\text{O}_3$ , où  $x$  et  $y$  sont compris chacun entre 0 et 2.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit monoalcool aliphatique renferme de 1 à 5 atomes de carbone.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que ledit catalyseur est un aluminat de zinc et on opère à une température comprise entre 150 °C et 250 °C, sous une pression inférieure à 100 bar et avec un excès de monoalcool par rapport à la stoechiométrie alcool/huile.
4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'on opère à une température comprise entre 170 et 200 °C.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que ledit catalyseur consiste en un aluminat de zinc sous forme de poudre, d'extrudés ou de billes.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le catalyseur présente une surface de 10 à 200  $\text{m}^2/\text{g}$ , un volume poreux de 0,2 à 1,2  $\text{cm}^3/\text{g}$  et une répartition poreuse comprise entre 0,01 et 0,1 micromètre.
7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le catalyseur présente une surface de 50 à 200  $\text{m}^2/\text{g}$  et un volume poreux supérieur à 0,3  $\text{cm}^3/\text{g}$ .
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la réaction est mise en oeuvre en discontinu.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la réaction est mise en oeuvre en continu, soit en lit fixe, soit avec des autoclaves et décanteurs en série.
- 5 10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que la réaction est mise en oeuvre en lit fixe, à des VVH de 0,1/1 à 3/1.
11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre successivement :
- 10 - une transestérification initiale avec une conversion de l'huile en ester d'au moins 80 - 85 % ;  
- l'évaporation du monoalcool en excès ;  
- la décantation de la glycérine et de l'ester, ledit ester étant recyclé dans une deuxième étape pour subir une transestérification avec une partie du
- 15 monoalcool récupéré dans la première évaporation ;  
- puis une nouvelle évaporation du monoalcool, la décantation à froid et la séparation de la glycérine et de l'ester.
12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que l'huile de départ est
- 20 une huile acide et on effectue une opération préalable de glycérolyse de l'acide gras libre, avec un catalyseur tel que celui utilisé pour la transestérification, à une température entre 180 et 220°C et à une pression égale ou inférieure à 1 bar.
- 25 13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que l'on purifie l'ester obtenu en éliminant la glycérine, puis en faisant passer l'ester sur une résine, une terre et/ou du charbon actif.
14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce qu'on élimine la
- 30 glycérine par lavage à l'eau ou par l'utilisation d'adsorbants spécifiques.
15. Procédé selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que l'on fabrique les esters méthyliques en utilisant le méthanol.

16. Procédé selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que l'on fabrique les esters éthyliques en utilisant l'éthanol en mélange avec une proportion de 1 à 50 % de méthanol.
- 5 17. Procédé selon l'une des revendications 1 à 16, caractérisé en ce que la glycérine obtenue après évaporation de l'alcool est purifiée de façon définitive par passage sur une résine, une terre et/ou du charbon actif.
- 10 18. Composition d'esters obtenue par un procédé selon l'une des revendications 1 à 17, caractérisée en ce qu'elle présente une teneur en esters de stérol inférieure à 0,2 % en poids et une teneur en monoglycérides et diglycérides comprise entre 0,5 et 3 % en poids, et caractérisée par l'absence presque totale de triglycérides et par l'absence totale de diènes conjugués caractéristiques de la réaction de déshydratation de la chaîne de l'acide ricinoléique.
- 15 19. Glycérine obtenue par un procédé selon l'une des revendications 1 à 17, caractérisée en ce qu'elle présente une pureté supérieure à 99,5 %.

INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE  
PRELIMINAIRE  
établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national  
FA 573466  
FR 9907520

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée	
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
D,X	FR 2 752 242 A (INSTITUT FRANCAIS DU PÉTRLE) 13 février 1998 (1998-02-13) * le document en entier * -----	1-19	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.7)
			C07C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
14 février 2000		Kinzinger, J	
<div>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</div> <div><div>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</div><div>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons &amp; : membre de la même famille, document correspondant</div></div>			